

УДК 678.64:542.65

**ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА  
ПРИ ТЕЧЕНИИ РАСПЛАВА**

*P. Г. Гумен, В. В. Коврига*

Течение расплавов кристаллизующихся полимеров при температурах, близких к температурам плавления, связано с процессами их деформации, ориентации и кристаллизации [1, 2].

В работе [3], например, замечено аномальное поведение полимерных расплавов — увеличение текучести расплава полиформальдегида при введении в него искусственных центров кристаллизации. Вполне вероятно, что отклонения от закономерностей в поведении полимерных расплавов связаны с возможностью образования в них упорядоченных агрегатов, существование которых установлено для ряда полимеров экспериментально [4, 5].

В настоящее время нет данных, которые бы позволили достоверно ответить на вопрос о характере элементов, перемещающихся при течении полимерных расплавов. В зависимости от того, какой элемент в расплаве перемещается как единое целое (полимерная молекула, агрегат молекул или высокоупорядоченный элемент), будет наблюдаться тот или иной механизм течения, который в конечном итоге должен оказаться на его структуре и свойствах. Такое предположение было сделано авторами после обсуждения результатов исследования структуры полимерных блоков полиформальдегида (ПФА), закристаллизованных в литьевой форме, которые свидетельствуют о возможности существования в литьевых блоках своеобразных надсферолитных структур — сферолитных слоев различной толщины, отделенных друг от друга менее упорядоченными участками полимера [6—8].

В данном сообщении приведены результаты исследования условий образования слоевой надсферолитной структуры в процессе течения и кристаллизации полимерного расплава в литьевой форме, а также проведено их обсуждение с учетом экспериментальных данных о возможности существования в полимерных расплавах упорядоченных элементов.

**Экспериментальная часть**

Для исследования кристаллизации полимеров в процессе течения расплава применяли методику литья под давлением, которая позволяет в широком диапазоне изменять условия охлаждения и течения расплава в форме. Исследование проведено на полиформальдегиде марки «Б»\* с характеристической вязкостью 1,49, который перерабатывали в образцы в виде лопаток круглого ( $\varnothing 5 \text{ мм}$ ) и прямоугольного ( $3 \times 5$ ) сечения. Температуру расплава при литье изменяли от 180 до 210°; заполнение в форму проводили со скоростью от 0,3 до 4,0  $\text{см}^3/\text{сек}$ , а величину переохлаждения \*\* расплава у поверхности изменяли от 5 до 150°.

Возникновение слоевой надсферолитной структуры фиксировали с помощью специальной методики [9], включающей приготовление шлифа в рабочей части образца

\* МРТУ 6-05-1018-66.

\*\* Величина переохлаждения — разность между температурой плавления полимера и температурой формы.

в плоскости, перпендикулярной литью, травление шлифа 85%-ной серной кислотой в течение 15 мин. и фотографирование травленой поверхности в плоскополяризованном отраженном свете при скрещенном положении поляроидов и увеличении 20—200. В качестве критерия возникновения надсферолитной структуры в блоке приняты две резко отличающиеся структурные картины травленого шлифа ПФА в плоскости, перпендикулярной литью, когда слоевые надсферолитные структуры выявляются (рис. 1, а) и не выявляются травлением (рис. 1, б).

## Результаты и их обсуждение

Было установлено, что процесс возникновения слоевой надсферолитной структуры определяется прежде всего температурой расплава. При температурах расплава ПФА 180 и 190° (давление 800 кГ/см<sup>2</sup>) существуют скорости заполнения и переохлаждения расплава, при которых происходит образование надсферолитной структуры: при температуре расплава 180° и температуре переохлаждения 145° в интервале скоростей заполнения 0,4—4,0 см<sup>3</sup>/сек, при температуре расплава 190° только при скорости 4,0 см<sup>3</sup>/сек в интервале температуры переохлаждения от 5 до 145°. При температурах расплава полиформальдегида 200 и 210° возникновение слоевых структур вообще не наблюдается.

Исследование структуры образцов, полученных при температуре расплава 180°, но при различной скорости заполнения в форму, свидетельствует о возникновении надсферолитных структур лишь при больших объемных скоростях заполнения формы: не менее 0,6 см<sup>3</sup>/сек (скорость сдвига \* 5 сек<sup>-1</sup>) при переохлаждении расплава 85—145° и не менее 1 см<sup>3</sup>/сек (скорость сдвига 10 сек<sup>-1</sup>) при переохлаждении 5—25°. Аналогичные результаты были получены и для температуры расплава 190°, когда возникновение слоевых структур происходит лишь при скорости заполнения 4 см<sup>3</sup>/сек. Увеличение переохлаждения расплава у стенки формы также способствует образованию надсферолитных структур. При переохлаждении расплава на 5° надсферолитная структура во всем объеме блока практически не возникает. По мере увеличения переохлаждения происходит образование слоевой структуры.

О связи процесса образования надсферолитных структур в полимерном блоке и скорости течения расплава полимера в охлаждаемом канале свидетельствует отсутствие слоевых образований в той части образца, где практически нет течения (часть образца конечная по отношению к литнику), а также в образцах, полученных прессованием. Представляют интерес экспериментальные данные о связи надсферолитной структуры с течением, представленные на рис. 2 фотографиями травленого шлифа блока ПФА, полученного при заполнении формы расплавом с большей скоростью, когда происходит завихрение потока расплава. На фотографиях видно, что слои надсферолитной структуры повторяют по форме завихрения и потоки расплава.

Две фотографии надсферолитной структуры ПФА в блоках, полученных при различной скорости заполнения (рис. 3), свидетельствуют о влиянии скорости заполнения на толщину слоев надсферолитной структуры: чем выше скорость, тем меньше толщина слоя.

Исследование размеров сферолитов в блоке по методике, описанной в работе [8], и сравнение их с толщиной слоев надсферолитной структуры показало, что слой может быть как моносферолитный, так и состоять из нескольких сферолитов. При исследовании структуры литьевых блоков из ПФА, содержащего 0,2% мелкодисперсного порошка двуокиси титана, было замечено, что введение в ПФА искусственных центров кристаллизации способствует образованию надсферолитных структур и позволяет создавать их при литье даже из расплавов, имеющих температуру более 200°.

\* Скорость сдвига у стенки канала рассчитывали по формуле  $\dot{\gamma} = 4V / \pi r^3$ , где  $V$  — объемная скорость заполнения, а  $r$  — радиус канала.

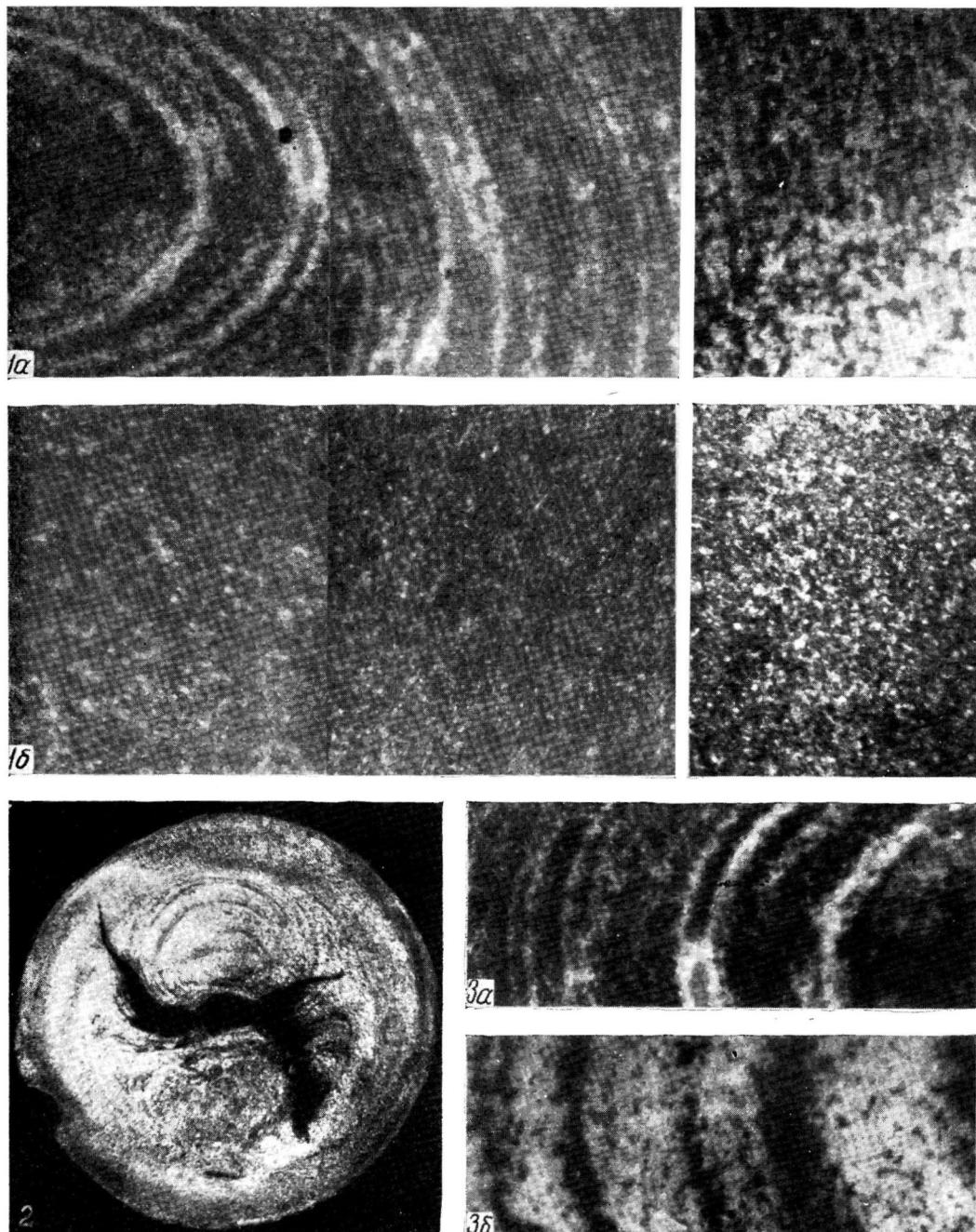


Рис. 1. Фотографии структуры ПФА в литьевом блоке, выявленной травлением:  
а — структура чередующихся малоупорядоченных и высокоупорядоченных слоев; б — структура равноупорядочена

Рис. 2. Фотографии слоевой надсферолитной структуры блока, полученного при течении расплава в канале формы со скоростью более  $4 \text{ см}^3/\text{сек}$  (видны завихрения потоков расплава —  $\times 20$ )

Рис. 3. Слоевая структура ПФА в блоке, полученная при различной скорости течения расплава в форме: а — 4; б — 0,6  $\text{см}^3/\text{сек}$

Если сопоставить экспериментальный факт образования слоевых структур из расплава полимеров при температурах, близких к температурам плавления, с данными о существовании в полимерных расплавах упорядоченных агрегатов также лишь в этой области температур [4, 5], то можно предположить, что течение расплавов кристаллизующихся полимеров может происходить по двум различным механизмам: течение в гомогенном расплаве (в этих случаях трудно выделить полимерные агрегаты, движущиеся как единое целое); течение в псевдогетерогенном расплаве элементов относительно друг друга.

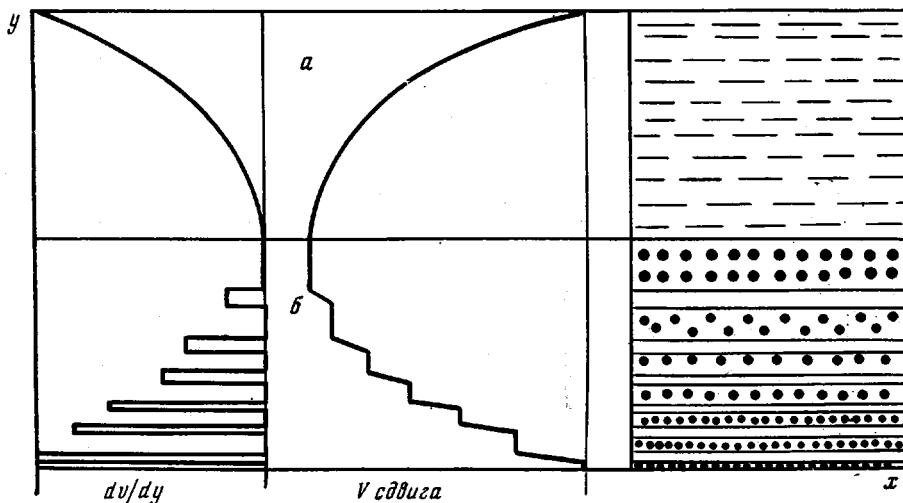


Рис. 4. Схемы профиля и градиента скорости течения расплава в канале круглого сечения и образования слоевых надсферолитных структур:

*а* — для расплава без упорядоченных элементов структуры полимера; *б* — для расплава, содержащего упорядоченные элементы структуры, обозначенные на рисунке черными точками

Различие в условиях течения удобно проиллюстрировать по схеме изменения скорости сдвига и градиента скорости сдвига при течении расплава в канале круглого сечения (рис. 4). В случае гомогенного расплава изменение скорости сдвига и градиента скорости сдвига по сечению канала можно представить в виде плавных кривых (рис. 4, *а*). Скорости сдвига по сечению канала различны.

Во втором случае расплав неоднороден, в нем существуют упорядоченные агрегаты полимерных молекул, плотность которых несколько выше, чем неупорядоченного полимера. При течении в канале такого неоднородного по структуре псевдогетерогенного расплава также будет существовать градиент скорости сдвига по сечению канала, однако характер изменения скорости сдвига не может быть плавным. Деформация сдвига в расплаве в этом случае должна локализоваться на границах между упорядоченными агрегатами, так как деформирование полимера внутри агрегата требует больших усилий, чем в неупорядоченном.

Под локализацией деформации сдвига понимается преимущественное развитие (концентрация) деформаций сдвига на отдельных участках по сечению потока расплава при его течении. Схема изменения скорости и градиента скорости сдвига для неоднородного расплава представлена на рис. 4, *б*.

Вопрос о том, произойдет или нет локализация деформации сдвига между упорядоченными агрегатами полимерных молекул в расплаве, будет зависеть от конкуренции между скоростью сдвига в канале и прочностью агрегата. Влияние скорости сдвига подтверждается целым рядом экспериментальных данных, когда образование слоевой структуры проис-

ходит лишь при высоких скоростях заполнения канала расплавом, увеличение скорости заполнения приводит к уменьшению толщины слоя, т. е. более частой локализации сдвига. Об этом же свидетельствует тот факт, что в центре блока, где градиент скорости сдвига меньше, возникают слои большей толщины.

На основании изложенного общего подхода к процессу кристаллизации полимеров при течении расплавов можно выделить пять основных процессов кристаллизации полимера в блоке, происходящих при литье под давлением. Первые два относятся к случаю, когда температура расплава намного выше температуры плавления полимера и в нем отсутствуют упорядоченные элементы структуры.

1. Величина переохлаждения расплава в поверхностных слоях блока незначительна. Процесс кристаллизации в этом случае практически не отличается от процесса кристаллизации полимера из неподвижного расплава, так как даже эффект ориентации полимерных молекул, возникающий при течении расплава, в основном исчезает благодаря возможности длительного протекания релаксационных процессов в форме при высокой температуре. Практически, вначале происходит течение, а затем уже охлаждение расплава.

2. Величина переохлаждения расплава в поверхностных слоях блока значительна. Процесс кристаллизации в блоке идет с образованием так называемой «оболочки», возникающей при мгновенном застывании расплава у стенок холодной формы. Кристаллизация в оболочке происходит с большой скоростью и значительно отличается от процесса кристаллизации расплава внутри нее. На процесс кристаллизации значительное влияние оказывает ориентация, особенно в слое, прилегающем к стенкам формы. В то же время принципиальных отличий от процесса кристаллизации из неподвижного расплава ожидать не следует, так как процессы течения и кристаллизации основной массы полимера в блоке разделены во времени. Вначале происходит течение расплава в форме до заполнения, а затем процесс кристаллизации полимера уже в неподвижном состоянии. Следующие три процесса происходят в случае, когда температура расплава близка к температуре плавления полимера, и в нем есть упорядоченные элементы структуры.

3. Величина переохлаждения расплава в поверхностных слоях была близка к нулю. Заполнение формы ведется потоком расплава без завихрений. При этом процессы кристаллизации и течения также разделены во времени, т. е. кристаллизация происходит после заполнения формы из неподвижного расплава. Однако следует учитывать, что во время течения упорядоченные элементы в расплаве располагаются по поверхностям равных скоростей течения, и тем самым определяют порядок дальнейшего размещения сферолитов в объеме блока. Различия в характере границ между сферолитами не должно быть вследствие роста сферолитов из неподвижного расплава. Действительно, во всех разобранных случаях структура, выявляемая травлением, соответствует фотографии на рис. 1, б.

4. Величина переохлаждения в поверхностных слоях блока значительна, заполнение формы расплавом ведется потоком без завихрений. Течение расплава и его кристаллизация идут одновременно. Локализация деформации сдвига, которая происходит по границам между растущими надмолекулярными образованиями, препятствует установлению потока в расплаве на границах чисто механическим действием. Указанные деформации сдвига при течении могут привести к образованию, чередующихся упорядоченных и неупорядоченных слоев, что и фиксируется методикой травления (рис. 1, а), когда происходит преимущественное разрушение менее упорядоченных участков полимера в блоке.

Из рис. 4, б, где представлена предполагаемая схема образования слоев в расплаве, видно, что перемещение упорядоченных элементов структуры в направлении оси  $x$  происходит с равной скоростью, и рост сферолитов в

этом направлении будет происходить беспрепятственно до смыкания их границ. Иная картина возникает, если рассматривать процесс роста сферолитов в направлении  $y$ ; здесь по границе между упорядоченными элементами локализуются деформации сдвига, которые препятствуют росту сферолитов.

5. Величина переохлаждения расплава в поверхностных слоях блока значительна, заполнение формы потоком расплава ведется с завихрениями. Процессы кристаллизации и течения полимера происходят одновременно. Деформация сдвига локализуется по границам между упорядоченными элементами в расплаве, однако характер распределения деформаций сдвига и образование слоевых структур будут определяться формами потоков и завихрений (рис. 2).

### Выходы

Процесс кристаллизации полимеров из расплавов в значительной степени определяется состоянием его движения.

Кристаллизация во время течения расплава полиформальдегида (ПФА) приводит к образованию своеобразной структуры чередующихся малоупорядоченных и высокоупорядоченных слоев.

Образование слоевой структуры может являться следствием локализации деформаций сдвига по границам между упорядоченными агрегатами полимерных молекул, содержащихся в псевдогетерогенном расплаве.

Полученные результаты эксперимента позволяют направленно регулировать структуру ПФА в процессе его переработки в изделия методом литья под давлением.

Научно-исследовательский институт  
пластика масс

Поступила в редакцию  
23 I 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Schuier, Kolloid-Z., 208, 123, 1966.
2. B. Maxwell, J. Polymer Sci., C9, 43, 1965.
3. M. С. Акутин, Б. В. Адрианов, М. В. Котрелев, В. А. Каргин, Высоко-молек. соед., 8, 2053, 1966.
4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт, Докл. АН СССР, 156, 1406, 1964.
5. H. G. Zachman, Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung, 3, 481, 1964.
6. В. В. Kovriga, Р. Г. Гумен, Докл. АН СССР, 176, 1314, 1967.
7. В. В. Kovriga, Р. Г. Гумен, Механика полимеров, 1968, 205.
8. В. В. Kovriga, Р. Г. Гумен, Механика полимеров, 1968, 394.
9. В. В. Kovriga, Р. Г. Гумен, Э. А. Сакян, Пласт. массы, 1967, № 3, 60.

---

### CRYSTALLIZATION OF POLYFORMALDEHYDE AT FLOW OF THE MELT

R. G. Gumen, V. V. Kovriga

#### Summary

Crystallization of polyformaldehyde (PFA) from the melt in course of its flow has been studied by means of pressure moulding and optical microscopy techniques. Effects of the flow parameters on the PFA structure have been observed. It were found conditions of rising of «superspherulitic» structures which represent the alternating layers of the more and of the less ordered polymer. Mechanism of formation of layer-like structures based on the concept of the ordered molecular aggregates in polymer melts has been proposed.